

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-142935

(43)公開日 平成9年(1997)6月3日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	35/584		C 0 4 B 35/58	1 0 2 D
	35/64			1 0 2 T
			35/64	A
				C

審査請求 未請求 請求項の数3 ○L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-305623	(71)出願人 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地 の22
(22)出願日 平成7年(1995)11月24日	(72)発明者 佐藤 政宏 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株 式会社総合研究所内
	(72)発明者 坂上 勝伺 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株 式会社総合研究所内
	(72)発明者 福留 武郎 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株 式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 空化珪素質焼結体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 1900℃以下で焼成可能で、室温から1000℃の高温まで高い強度を有し、耐酸化性に優れた焼結体が得られていない。

【解決手段】 窒化珪素と、希土類元素酸化物と、酸化アルミニウムと、酸化マグネシウムと、酸化珪素を含み、希土類元素酸化物と酸化アルミニウムと酸化珪素を含量で5～25モル%と、酸化珪素の前記希土類元素酸化物に対するモル比率が0.5～2を満足し、且つ酸化マグネシウムを0.1～0.5重量%の割合で含有する成形体を窒素含有雰囲気中で1900℃以下で焼成して、β-窒化珪素結晶相と、希土類元素、アルミニウム、マグネシウム、珪素、酸素および窒素を含む非晶質の粒界相とからなり、室温から1000℃までの抗折強度が900MPa以上、1000℃、大気中で1000時間保持後の酸化增量が0.1mg/cm<sup>2</sup>以下の焼結体を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\beta$ -窒化珪素結晶相と、希土類元素、アルミニウム、マグネシウム、珪素、酸素および窒素を含む非晶質の粒界相とからなる窒化珪素焼結体であって、前記希土類元素の酸化物換算量と、アルミニウムの酸化物換算量と、該焼結体中の不純物的酸素の  $S_i O_2$  換算量とを合計で 5~25 モル%と、前記不純物的酸素の  $S_i O_2$  換算量の前記希土類元素の酸化物換算に対するモル比 ( $S_i O_2 / RE_2 O_3$ ) が 0.5~2 を満足する比率で含有し、且つマグネシウムを  $MgO$  換算で 0.1~0.5 重量%の割合で含むことを特徴とする窒化珪素質焼結体。

【請求項2】前記焼結体の 1000°Cまでの抗折強度が 900 MPa 以上、1000°C、大気中で 1000 時間保持後の酸化增量が 0.1 mg/cm<sup>2</sup> 以下である請求項1記載の窒化珪素質焼結体。

【請求項3】窒化珪素、希土類元素酸化物、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムおよび酸化珪素を含み、前記希土類元素酸化物と酸化アルミニウムと酸化珪素を合計で全量中 5~25 モル% 含み、前記酸化珪素の前記希土類元素酸化物に対するモル比率が 0.5~2 を満足し、且つ酸化マグネシウムを 0.1~0.5 重量% の割合で含有する成形体を窒素含有雰囲気中で 1900°C 以下で焼成することを特徴とする窒化珪素質焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する利用分野】本発明は、室温から 1000°C の高温までの強度特性に優れた自動車用部品やガスタービンエンジン用部品等に使用される窒化珪素質焼結体と、その製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】従来から、窒化珪素質焼結体は、耐熱性、耐熱衝撃性および耐酸化性に優れることからエンジニアリングセラミックス、特にターボローター等の熱機関用として応用が進められている。

【0003】この窒化珪素質焼結体を作製するには、焼結助剤として  $Y_2 O_3$  等の希土類元素酸化物や、  $Al_2 O_3$  、  $AlN$  などのアルミニウム化合物、  $S_i O_2$  などを添加して、常圧や、窒素加圧雰囲気中で焼成して緻密化することが特公昭 52-3649 号、特公昭 58-5190 号にてすでに提案されている。

【0004】また、窒化珪素質焼結体は、その用途に応じて、添加する助剤の選択がなされている。例えば、希土類元素酸化物を必須として、これに  $Al_2 O_3$  や  $MgO$  等を添加すると低温で液相が生成するために、1800°C以下の比較的低温の常圧で焼成して緻密化することができ、この方法によれば、室温強度の高い焼結体を得ることができるために、室温で使用される用途に多用されている。

【0005】ところが、上記の焼結体では、生成された液相により窒化珪素結晶粒間に生成されたガラス相は、1000°Cを越える温度では軟化してしまうため、1400°C以上の温度に曝されるガスタービン用部品には適用できない。

【0006】そこで、高温強度を高めるために、  $Al_2 O_3$  や  $MgO$  等を添加することなく、希土類元素酸化物と  $S_i O_2$  成分との複合化によって、粒界を融点の高い結晶相により構成することが提案されているが、かかる焼結体は、1900°C以上の窒素加圧雰囲気中で焼成することが必要である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の希土類元素酸化物と  $Al_2 O_3$  や  $MgO$  を添加した系では、組成によっては 1800°C 以下の低温で焼成可能であり室温強度はある程度高いものの、高温域では徐々に強度が低下し 1000°C ではせいぜい 700 MPa 程度の強度しかなく、かかる焼結体を 1000°C もの高温域で使用する部品には適用できない。また、かかる焼結体は、1000°Cにおける耐酸化性が実用上不十分であった。

【0008】また、上記粒界を結晶化させた系では、1400°C もの高温においても高い強度を得ることができるが、製法上、1900°C 以上の高温で焼成する必要があるため、高温焼成が可能な特殊な設備が必要となる等、製造コストが高い等の問題があった。

【0009】よって、本発明の目的は、室温から 1000°C の高温まで自動車用部品やガスタービンエンジン用部品等で使用されるに充分な機械的特性を有するとともに、耐酸化特性に優れ、且つ 1900°C 以下で焼成可能な窒化珪素質焼結体と、その製造方法を提供するにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、焼結体の機械的、熱的特性を高めるためには、焼結体の主結晶相および窒化珪素相の粒界に存在する副相を制御することが重要であるという見地に基づき検討を重ねた結果、  $\beta$ -窒化珪素結晶相の粒界を、金属成分として希土類元素と珪素とアルミニウムと微量のマグネシウムを含有せしめ、さらに酸素と窒素からなる非晶質の粒界相により構成し、これらの粒界成分を特定の組成範囲に制御する事で上記目的が達成されることを見出した。

【0011】即ち、本発明の窒化珪素質焼結体は、  $\beta$ -窒化珪素結晶相と、希土類元素、アルミニウム、マグネシウム、珪素、酸素および窒素を含む非晶質の粒界相とからなる窒化珪素焼結体であって、前記希土類元素の酸化物換算量と、アルミニウムの酸化物換算量と、該焼結体中の不純物的酸素の  $S_i O_2$  換算量とを合計で 5~25 モル%と、前記不純物的酸素の  $S_i O_2$  換算量の前記希土類元素の酸化物換算に対するモル比 ( $S_i O_2 / RE_2 O_3$ )

$\text{E}_2\text{O}_3$ ) が 0.5 ~ 2 を満足する比率で含有し、且つマグネシウムを  $\text{MgO}$  換算で 0.1 ~ 0.5 重量% の割合で含むことを特徴とするものであり、かかる焼結体は、1000°Cまでの抗折強度が 900 MPa 以上、1000°C、大気中で 1000 時間保持後の酸化增量が  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  以下の優れた特性を具備するものである。

【0012】さらに、本発明の窒化珪素質焼結体の製造方法は、窒化珪素、希土類元素酸化物、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムおよび酸化珪素を含み、前記希土類元素酸化物と酸化アルミニウムと酸化珪素を合計で全量中 5 ~ 25 モル% 含み、前記酸化珪素の前記希土類元素酸化物に対するモル比率が 0.5 ~ 2 を満足し、且つ酸化マグネシウムを 0.1 ~ 0.5 重量% の割合で含有する成形体を窒素含有雰囲気中で 1900°C 以下で焼成することを特徴とするものである。

【0013】なお、焼結体中の不純物的酸素とは、窒化珪素質焼結体の単位体積あたりに含有する全酸素量から、希土類元素酸化物、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムとして化学量論組成で混入した酸素を除いた酸素量であり、具体的には窒化珪素粉末中に含まれる不純物酸素、あるいはシリカとして添加された酸素からなるものであり、いずれも  $\text{SiO}_2$  換算量で示す。

#### 【0014】

【作用】窒化珪素焼結体の機械的特性および熱的特性は、 $\beta$ -窒化珪素粒子の粒界に存在する粒界相によってほぼ決定されるため、これらの特性を改善するには、粒界相を細かく制御することが必要である。

【0015】通常、窒化珪素に対して、焼結助剤として希土類元素酸化物と酸化アルミニウムとを併用すれば低温焼成とともに室温強度を高めることができるが、これのみでは 1000°C の温度域での強度および耐酸化性は実用的には不十分である。

【0016】本発明によれば、希土類元素酸化物と酸化アルミニウムを添加した系に対して、微量の酸化マグネシウムを添加すると、さらに低温焼成での緻密化が促進するために焼結体の強度を向上させることができる。

【0017】また、本発明によれば、粒界に存在する酸素のうち不純物的酸素量を比較的少なくすることにより強度を向上することができる。一般的に  $\text{SiO}_2$  量が少なくなると粒界相が希土類元素を含む酸窒化物の結晶相に結晶化しやすくなるが、この酸窒化物結晶相が形成されると耐酸化性が劣化する。しかし、本発明によれば微量の酸化マグネシウムの添加により粒界の結晶化を防ぐとともに焼結体表面への保護膜の形成を促すために酸化性雰囲気中での酸化の進行を抑制し耐酸化性を向上させることができる。しかし、酸化マグネシウムの過度の添加は、粒界相の軟化温度や融点を低下させるため、逆に高温強度や耐酸化性も劣化させてしまうため、微量な範囲に制御することが必要となる。

【0018】本発明の焼結体は、上記の構成により、 $\beta$ -窒化珪素主結晶相の粒界相を希土類元素、珪素、アルミニウムと微量のマグネシウムと酸素と窒素とを含む非晶質相により構成するとともに、それらの成分を特定の範囲に制御することにより、室温から 1000°C までの温度領域で 900 MPa 以上の高い強度と、大気中で 1000 時間保持後の酸化增量が  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  以下の優れた耐酸化性を付与することができる。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】本発明の窒化珪素質焼結体は、組織上、 $\beta$ -窒化珪素からなる主結晶相と、希土類元素と珪素とアルミニウムと微量のマグネシウム、酸素と窒素から構成される非晶質の粒界相とから構成される。なお、 $\beta$ -窒化珪素結晶相中には、わずかにアルミニウムが固溶して  $\beta$ -サイアロンを形成してもよい。主結晶相は、針状結晶として存在し、その短径が  $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$  で平均アスペクト比（長径／短径）は 2 ~ 10 の粒子である。

【0020】本発明によれば、焼結体全量中において、希土類元素 ( $\text{RE}$ ) の酸化物 ( $\text{RE}_2\text{O}_3$ ) 換算量と、アルミニウムの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算量と、焼結体中の不純物的酸素の  $\text{SiO}_2$  換算量との合計量が 5 ~ 25 モル%、特に 7 ~ 20 モル% であることが重要である。これは、上記合量が 5 モル% より少ないと焼結不足となり、25 モル% より多いと、高温特性が低下する。特に、希土類元素の酸化物換算 ( $\text{RE}_2\text{O}_3$ ) とアルミニウムの酸化物換算 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) との ( $\text{RE}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ) モル比は 0.3 ~ 4 であることが望ましい。

【0021】また、マグネシウムを酸化物換算 ( $\text{MgO}$ ) で 0.1 ~ 0.5 重量%、特に 0.2 ~ 0.4 重量% の割合で含有することと同時に、不純物的酸素の  $\text{SiO}_2$  換算量の前記希土類元素の酸化物換算に対するモル比 ( $\text{SiO}_2 / \text{RE}_2\text{O}_3$ ) が 0.5 ~ 2、特に 1 ~ 1.5 であることが重要である。

【0022】上記のように、 $\text{SiO}_2$  と希土類元素の酸化物換算のモル比を上記の範囲に制御することにより組織を針状化し、焼結体の破壊韌性値を高め強度を向上することができる。

【0023】なお、焼結体中の不純物的酸素の  $\text{SiO}_2$  換算量と希土類元素の酸化物換算のモル比が 0.5 未満、もしくはマグネシウムの  $\text{MgO}$  換算の重量比が 0.1 重量% より少ないと、粒界相の結晶化が進み、焼結体の 1000°C における耐酸化特性が劣化する。また上記不純物的酸素と希土類元素との上記モル比が 2 を越えると強度、特に室温強度が低くなる。さらにマグネシウムの  $\text{MgO}$  換算の重量比が 0.5 重量% を越えると粒界相の低融点化が進み、1000°C の高温での強度が劣化し、いずれも目的の特性が得られない。

【0024】なお、本発明に用いられる希土類元素としては、 $\text{Y}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ 、 $\text{Sm}$  等が挙げられる。こ

れらの中では、Yが最も安価に入手できる。

【0025】次に、本発明の窒化珪素質焼結体を製造する方法について説明する。まず、原料粉末として窒化珪素粉末を主成分として用いる。窒化珪素粉末はそれ自体 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、 $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のいずれでも用いることができ、それらの粒径は0.4~1.2 μmが好ましい。

【0026】次に、添加成分として、希土元素元素酸化物、酸化アルミニウム粉末、酸化珪素粉末およびマグネシウム化合物粉末を用い、これらを適量秤量し、ボールミル等により混合粉碎する。マグネシウム化合物としては酸化物、炭化物、窒化物、珪化物等いずれでもかまわないと、安価で微粉末が得られやすいことから酸化物が好ましい。

【0027】このようにして得られた混合粉末を公知の成形方法、例えば、プレス成形、鋳込み成形、押出し成形、射出成形、冷間静水圧成形などにより所望の形状に成形する。この時、成形体の組成が、希土類元素酸化物と酸化アルミニウムと酸化珪素とが合量で5~25モル%と、酸化マグネシウムを0.1~0.5重量%の割合で含有し、酸化珪素の希土類元素酸化物(REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)に対するモル比(SiO<sub>2</sub>/REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が0.5~2を満足するように、出発組成を調製する。なお、上記成形体組成における酸化珪素とは、添加される酸化珪素粉末と、窒化珪素粉末中に含有される不純物酸素のSiO<sub>2</sub>換算量も含まれる。

【0028】次に、得られた成形体を公知の焼成方法、例えば、ホットプレス方法、常圧焼成、窒素ガス圧力焼成法により焼成し、さらには、これらの焼成後に2000気圧もの高圧下で焼成する熱間静水圧焼成法(HIP)を施したり、成形体をガラス浴中に浸漬したり、ガラスシールを表面に形成して上記HIP処理を行い緻密化を図る。

【0029】この時の焼成温度は、高温すぎると主相で

ある $\beta$ -窒化珪素結晶が粒成長し強度が低下し、また製造装置上も高価となるため、1900℃以下、特に1600~1850℃、さらには1650~1800℃の窒素ガス含有非酸化性雰囲気で焼成することがよい。

【0030】一方、W、Mo、Ti、Ta、Nb、Vなどの周期律表第4a、5a、6a族元素金属や、それらの炭化物、窒化物、珪化物、またはSiCなどは、分散粒子やウィスカーハーとして本発明の焼結体に存在しても特性を劣化させるような影響が少ないとから、これらを周知技術に基づき、適量添加して複合材料として特性の改善を行うことも当然可能である。

【0031】

【実施例】

実施例1

窒化珪素粉末(BET比表面積9 m<sup>2</sup>/g、 $\alpha$ 率9.8%、酸素量1.2重量%)と各種の希土類元素酸化物粉末と各種の酸化アルミニウム粉末、酸化珪素粉末、マグネシウム化合物粉末を用いて、1 t/cm<sup>2</sup>で金型成形し表1の組成(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>以外の成分量)の成形体を得た。得られた成形体を炭化珪素質の匣鉢に入れて、表1に示す条件で焼成した。

【0032】得られた焼結体に対して、X線回折測定を行い $\beta$ -窒化珪素以外の粒界相中の結晶相の存在の確認を行なった。なお、焼結体の組成分析を行った結果、表1の成形体組成と変化なく、焼結体中の不純物的酸素のSiO<sub>2</sub>換算量は、表1中のSiO<sub>2</sub>量と同等であった。また焼結体をJIS-R1601にて指定されている形状まで研磨し試料を作製した。この試料についてJIS-R1601に基づく室温および1000℃での4点曲げ抗折強度試験を実施した。また1000℃、大気中で1000時間保持した後の重量変化率を測定し、その結果を表2に示した。

【0033】

【表1】

試料 No.	RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	SiO <sub>2</sub> (wt%)	MgO (wt%)	$\frac{SiO_2}{RE_2O_3}$	焼成条件			
						温度 (°C)	時間 (hr)	N <sub>2</sub> 圧 (atm)	
1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3	0.3	1.0	1800	5	9	
2	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3	0.3	1.0	1800	5	9	
3	Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3	0.3	1.0	1800	5	9	
4	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3	0.3	1.0	1800	5	9	
5	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3	0.3	1.0	1800	5	9	
6	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3	0.3	1.0	1800	5	9	
7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 1	3	0.3	1.0	1800	5	9	
8	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	4	0.4	1.3	1750	5	1	
9	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	5	0.3	1.7	1800	5	9	
10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	3	0.3	0.6	1800	5	9	
11	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3	0.1	1.0	1800	5	9	
12	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3	0.5	1.0	1800	5	9	
13	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	3	0.2	1.5	1800	5	9	
*14	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	3	2	0.3	1800	5	9	
*15	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3	7	0.3	2.3	1800	5	9
*16	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3		<u>0.05</u>	1.0	1800	5	9
*17	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3		<u>0.7</u>	1.0	1800	5	9
18	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	5	8	0.3	1.0	1750	5	1
19	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	2	2	0.3	1.0	1800	5	9
*20	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	0.5	2	0.3	1.0	1800	5	9
*21	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	8	10	0.3	1.0	1800	5	9

\*印は本発明の範囲外の試料を示す

36

【0034】

【表2】

試料 No.	粒界相	抗折強度(MPa)		酸化増量 (mg/cm <sup>2</sup> )
		室温	1000°C	
1	非晶質	1100	1010	0.05
2	非晶質	1130	1030	0.05
3	非晶質	1150	1040	0.04
4	非晶質	1160	1060	0.03
5	非晶質	1120	980	0.06
6	非晶質	1120	980	0.06
7	非晶質	1150	1030	0.04
8	非晶質	1110	1010	0.03
9	非晶質	1060	970	0.02
10	非晶質	1200	960	0.08
11	非晶質	1060	950	0.07
12	非晶質	1160	930	0.02
13	非晶質	1100	980	0.03
*14	K-phase	1180	940	0.33
*15	非晶質	980	840	0.01
*16	K-phase	970	950	0.28
*17	非晶質	1160	830	0.21
18	非晶質	1050	910	0.08
19	非晶質	1030	910	0.06
*20	非晶質	830	720	0.41
*21	非晶質	1120	730	0.30

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0035】表1および表2によると、不純物的酸素量の比率が高い試料No.15は、室温強度および1000°Cの強度が低い。MgOの含有量が0.5重量%を越える試料No.17では、1000°C強度が低い。また、MgOの含有量が0.1重量%より少ない試料No.16では、粒界が結晶化しており耐酸化性が悪かった。さらに、不純物的酸素量の比率が低い試料No.14ではMgOを添加しても粒界の結晶化を抑制することができず、耐酸化性が劣化した。また、希土類元素とアルミニウムと不純物的酸素との合量が2.5モル%を越える試料No.21では、高温特性が低下し、5モル%より少ない試料No.20では、焼結不足で強度が低いものであった。

【0036】これに対して、本発明の試料は、いずれも1900°C以下で焼成可能であり、しかも室温強度1000MPa以上、1000°C強度900MPa以上、酸化増量0.1mg/cm<sup>2</sup>以下の優れた特性を示した。

【0037】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、1900°C以下の温度で焼成可能であり、且つ室温強度1000MPa以上、1000°C強度900MPa以上、酸化増量0.1mg/cm<sup>2</sup>以下の優れた特性を示す窒化珪素質焼結体を得ることができる。これにより、自動車用やガスタービンエンジン用として安価な窒化珪素質焼結体からなる信頼性の高い部品を提供できる。